

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-3324

(P2003-3324A)

(43)公開日 平成15年1月8日(2003.1.8)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

D 0 1 F 6/62

識別記号

3 0 1

F I

D 0 1 F 6/62

テームト\*(参考)

3 0 1 G 4 L 0 3 5

3 0 1 H

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願2001-182823(P2001-182823)

(22)出願日 平成13年6月18日(2001.6.18)

(71)出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72)発明者 西村 浩和

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(72)発明者 大田 康雄

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4L035 BB33 BB79 BB89 BB91 EE01

EE08 EE09 EE20 HH10

(54)【発明の名称】 ポリエステル繊維の製造方法

(57)【要約】

【課題】ポリエステル繊維では両立できなかった高強度化と高弾性率、低収縮化を両立し、強度、弾性率、低収縮すべてに優れたポリエステル繊維を提供すること。

【解決手段】ポリエステルを紡糸口金から熔融吐出した後、1500~4000m/分の引き取り速度で引き取り、次いで超臨界流体またはそれに類する流体で20℃~100℃、7MPa~25MPaの圧力下で処理する際にもしくはその後に延伸するポリエステル繊維の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリエステルを紡糸口金から熔融吐出した後、1500～4000m/分の引き取り速度で引き取り、次いで超臨界流体またはそれに類する流体で処理する際にもしくはその後に延伸することを特徴とするポリエステル繊維の製造方法。

【請求項2】引き取った後のポリエステル繊維の複屈折率 $\Delta n$ が0.8以上であることを特徴とする請求項1記載のポリエステル繊維の製造方法。

【請求項3】超臨界流体またはそれに類する流体の主成分が二酸化炭素であることを特徴とする請求項1または2記載のポリエステル繊維の製造方法。

【請求項4】超臨界流体またはそれに類する流体での処理温度が20℃以上100℃以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリエステル繊維の製造方法。

【請求項5】超臨界流体またはそれに類する流体での処理圧力が7MPa以上25MPa以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル繊維の製造方法。

【請求項6】超臨界流体またはそれに類する流体での処理時間Tが以下の関係式の範囲内であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポリエステル繊維の製造方法。

$0.3 \times D < T < 1.5 \times D$  T:処理時間(分) D:単糸繊度(dtex)

【請求項7】延伸倍率が2倍～5倍であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のポリエステル繊維の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、産業資材用に適したポリエステル繊維及びその製造方法に関するものであり、特に高強度、高弾性率、低収縮を有するポリエステル繊維及びその繊維を製造する方法を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエステルタイヤコードに代表されるポリエステル高強力糸は物性面、コスト面でのバランスに優れた有機繊維であり、産業資材用繊維として広くかつ大量に使用されている。中でも、自動車タイヤ特に乗用車用タイヤは、タイヤ構造のラジアル化が進み、高速走行時の乗り心地や操縦安定性が優れ、かつ、燃費節約のため、軽量であることが要求されており、そのため、タイヤ補強用繊維としては、高強度で高弾性率かつ低収縮性繊維が強く求められている。また、大型タイヤに使用する場合には、耐疲労性の向上が要望される。

【0003】このような市場の要求に対して、たとえば、特公昭58-4089号公報や特公昭63-528号公報に見られるような高速紡糸による高張力により高

配向未延伸糸を得、これを延伸することで、寸法安定性に優れ、弾性率も高いポリエステル繊維が提案されている。また、特公平1-27164号公報には紡糸速度2000～5500m/分で引き取った複屈折率 $\Delta n$ が0.113に至るような、さらに高配向の未延伸糸を延伸することで優れた高弾性率、低収縮率繊維を得る方法が提案されている。

【0004】このように、より高速紡糸化することでより高弾性率、低収縮なポリエステル繊維が得られることが知られているものの、同時に繊維の強度低下が起こり、産業資材用繊維として好ましくない。この強度低下の原因は、紡糸の高速化による単糸間もしくは単糸内の糸斑が原因と考えられており、特に単糸内の糸表面部と中心部の配向或いは構造差に起因する欠陥構造の凝集が主要な原因であると考えられている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は十分な強度を持つ低収縮、高弾性率ポリエステル繊維およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、ポリエステルの紡糸口金から熔融吐出した後、1500～4000m/分の引き取り速度で引き取り、次いで超臨界流体またはそれに類する流体で処理する際にもしくはその後に延伸することにより達成される。具体的には引き取った後のポリエステル繊維の複屈折率 $\Delta n$ が0.8以上であることを特徴とする上記記載のポリエステル繊維の製造方法。超臨界流体またはそれに類する流体の主成分が二酸化炭素であることを特徴とする上記記載のポリエステル繊維の製造方法。超臨界流体またはそれに類する流体での処理温度が20℃以上100℃以下であることを特徴とする上記記載のポリエステル繊維の製造方法。超臨界流体またはそれに類する流体での処理圧力が7MPa以上25MPa以下であることを特徴とする上記記載のポリエステル繊維の製造方法。超臨界流体またはそれに類する流体での処理時間Tが以下の関係式の範囲内であることを特徴とする上記記載のポリエステル繊維の製造方法。 $0.3 \times D < T < 1.5 \times D$  T:処理時間(分) D:単糸繊度(dtex) 延伸倍率が2倍～5倍であることを特徴とする上記記載のポリエステル繊維の製造方法。

【0007】以下本発明を詳細に述べる。本発明においてポリエステルとは、テレフタル酸を主たる酸成分とし、少なくとも一種のグリコール、好ましくはエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコールから選ばれた少なくとも一種のアルキレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルを対象とする。また、テレフタル酸成分の一部を他の二官能性カルボン酸成分で置き換えたポリエステルであってもよく、および/またはグリコール成分の一部を主成分以外の上記グリコールもしくは他のジオール成分で置き

換えたポリエステルであってもよい。ここで使用されるテレフタル酸以外の二官能性カルボン酸としては、例えばイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、 $\beta$ -ヒドロキシエトキシ安息香酸、 $p$ -オキシ安息香酸、アジピン酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸の如き芳香族、脂肪族、脂環族の二官能性カルボン酸を挙げることができる。また上記グリコール以外のジオール成分としては、例えばシクロヘキサン-1,4-ジメタノール、ネオペンチルグリコールビスフェノールA、ビスフェノールSの如き脂肪族、脂環族、芳香族のジオール化合物およびポリオキシアルキレングリコール等を挙げることができる。さらに、ポリエステルが実質的に線状である範囲でトリメリット酸、ピロメリット酸の如きポリカルボン酸、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールの如きポリオール、5-ヒドロキシイソフタル酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸の如き三官能以上のエステル形成基を有するモノマーを使用することができる。

【0008】本発明においては、上記のジカルボン酸成分とジオール成分から構成されるポリエステル繊維は、その繰返し単位の80モル%以上がエチレンテレフタレート単位であることが特に好ましい。

【0009】さらに、前記ポリエステル中には少量の他の任意の重合体や酸化防止剤、制電剤、染色改良剤、染料、顔料、艶消剤、蛍光増白剤、不活性微粒子その他の添加剤が含有されていてもよい。特に不活性微粒子を添加する場合は外部析出法および内部析出法のいずれも採用可能である。

【0010】かかるポリエステルを得る方法としては、特別な重合条件を採用する必要はなく、ジカルボン酸および/またはそのエステル形成性誘導体とグリコールとの反応生成物を重縮合して、ポリエステルにする際に採用される任意の方法で合成することができる。

【0011】本発明のポリエステルの製造においては、常法の製糸条件を採用できるが、紡糸速度は1500~4000m/分、好ましくは2000~4000m/分で紡糸される。1500m/分以下の紡糸速度では本発明の改質ポリエステルをもってしても、通常の紡糸条件では、紡糸時の配向結晶化を進行せしめるのに十分な紡糸応力を与えることができない。ポリマーの重合度を上げ、熔融粘度をあげることで、1500m/分以下の紡糸速度でも、配向結晶化を生じさせることは可能ではあるが、固相重合のコストが大きくなり、かつ生産性も低くコストの高いものとなってしまう、実用的でない。

【0012】また、4000m/分以上の紡糸することは、理論的な生産性を考えると好ましいが、紡糸時に発生する、随伴流の制御など工学的に解決しなければならぬ問題が大きくなり、紡糸装置などの改造を実施しな

ければ、紡糸での糸切れが多発し、好ましくない。

【0013】上記のように高速で引き取られ、配向が高い繊維は一般に糸断面方向に構造差が生じており、スキンスナッチ繊維外層側は高配向度かつ結晶化しており、コアすなわち内層部分は配向度が低い状態にある。

【0014】本発明において超臨界流体とは、臨界温度および臨界圧力を越えた温度および圧力下の流動体をいう。この状態は気相および液相のどちらに属するともいえない状態であり、密度は液体と同程度であるにもかかわらず、気体と同程度の運動性を持つ。このため、超臨界流体には繊維構造物の細部まで浸透しポリエステルの可塑化するという利点がある。

【0015】この超臨界流体の浸透、およびそれによる可塑化は従来の可塑剤等による可塑化とは異なり、ポリエステル結晶内部にまで浸透し、結晶自体を可塑化する効果がある。またこの超臨界流体により処理されたポリエステルは処理後もその構造をある程度保ち、可塑化された状態を保っている。なお、二酸化炭素の臨界温度は31.1℃、臨界圧力は7.2MPaである。

【0016】また、本発明でいう超臨界流体に類する流体とは上記のようにポリエステルに対し可塑化する効果を有する流体であり、具体的には亜臨界状態にある流体のことを言う。亜臨界状態にある流体とは、臨界温度或いは臨界圧力以上である流体を指し、本発明では特に臨界圧力以上である流体を指す。高圧状態にある流体は超臨界状態と同様に繊維構造物の細部まで浸透しポリエステルの可塑化するため、本発明において超臨界状態と同様の作用を有する。

【0017】上記のように超臨界もしくは亜臨界状態にある二酸化炭素は高分子を可塑化する効果があり、内部まで超臨界もしくは亜臨界流体が浸透しない短時間で処理した場合、繊維外層の配向のみが緩和されるため糸の外層と内層の配向差が減少するため延伸倍率が飛躍的に向上し、高強度、高弾性率、低収縮のポリエステル繊維が得られることとなる。

【0018】本発明における超臨界もしくは亜臨界流体の主成分としては二酸化炭素が好ましい。二酸化炭素は比較的低温、低圧力から超臨界状態となり、超臨界流体として扱いやすく、基本的に不活性で有るため処理中のポリエステルとの反応がないため処理を行いやすい。

【0019】本発明における超臨界もしくは亜臨界流体によるポリエステルの処理温度は20℃以上、100℃以下さらに好ましくは20℃以上80℃以下である。処理温度が低すぎると繊維外層の緩和が行えず、処理温度が高いと繊維内層の結晶化を誘因するため、延伸倍率低下につながるからである。

【0020】処理圧力は好ましくは7MPa以上25MPa以下、さらに好ましくは15MPa以上20MPa以下である。処理圧力が低すぎると外層の緩和が行えないため好ましくない。外層の緩和を進める観点からは処理

圧力は高い方が好ましいが装置の能力或いはコスト的な観点から実質的に25MPa以上の圧力は製造上困難が伴い実用的ではない。

【0021】処理時間Tは以下の関係式の範囲内であることが好ましい。

$0.3 \times D < T < 1.5 \times D$  T: 処理時間(分) D: 単糸繊度(dtex)

処理窓顔が短ければ外層の緩和が十分に進まないため好ましくない。長すぎれば内層まで超臨界二酸化炭素の影響が及び、内層がさらに緩和するもしくは結晶化し、延伸倍率が低下するため好ましくない。超臨界流体またはそれに類する流体が内層まで到達する時間は当然単糸繊度に依存し、上記式の範囲内で有れば内層までの浸透を防ぎ且つ外装部分の緩和を進めることが可能である。

【0022】本発明では超臨界もしくは亜臨界流体によるポリエステル繊維の処理中または処理後、定法に従い延伸を行う。延伸方法は特に限定されておらず、例えばホットローラー延伸、スチームジェット延伸、ピン延伸などの方法で延伸が可能である。

【0023】延伸温度は該ポリエステルのガラス転移点以上、融点-20℃以下が好ましい。ガラス転移点以下では糸斑などの原因となり強度が低下し、融点-20℃以上では糸が融着するため強度低下の原因となる。

【0024】延伸倍率は超臨界もしくは亜臨界状態にある二酸化炭素による処理前のポリエステル繊維の配向にもよるが1.2倍以上5倍以下が好ましい。延伸倍率が低ければ十分な強度が発現せず、本発明の目的を達成できない。延伸倍率が高ければ糸切れが多発し毛羽などの原因となるばかりか強度低下の原因にもなり好ましくない。

【0025】

【実施例】以下、実施例で本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお各種特性の評価方法は下記の方法に従った。固有粘度: ポリマーを0.4g/dlの濃度でパラクロロフェノール/テトラクロロエタン=3/1混合溶媒に溶解し、30℃において測定した。

【0026】強伸度: JIS-L1017の定義により、20℃、65%RHの温湿度管理された部屋で24時間放置後、引張試験機により、破断強度、破断伸度、

初期弾性率を得た。

【0027】乾熱収縮率: 試料をかせ状にとり、20℃、65%RHの温調室に24時間以上放置したのち、試料の0.1g/dに相当する荷重をかけて測定された長さl0の試料を無張力状態で160℃のオープン中に30分放置した後、オープンから取り出して前記温調室で4時間放置し、再び上記荷重をかけて測定した長さl1から次式により算出した。

乾熱収縮率 =  $\{(l0 - l1) / l0\} \times 100 (\%)$

【0028】複屈折率 $\Delta n$ : 偏光顕微鏡を用い、ベレックコンペンセーター法により測定した。

【0029】(実施例1) 反応器にテレフタル酸100モル部、エチレングリコール200モル部、三酸化アンチモン0.025モル部、安定剤としてトリエチルアミン0.3モル部、をとり250℃、内圧2.5kg/cm<sup>2</sup>で150分間脱水反応を行った。その後、徐々に昇温および減圧し275℃、0.1mmHgにて所定トルクまで重縮合反応を行った。反応終了後ポリマーを常法に従ってチップ化し、さらに230℃、0.01mmHgの真空中で固相重合を実施し、固有粘度1.0のポリエステルチップを得た。これを紡糸温度310℃、巻取り速度4000m/minで紡糸し巻き取った。得られた繊維は $\Delta n = 0.110$ 単糸繊度10dtexであった。得られた繊維を温度40℃、圧力20MPaの超臨界二酸化炭素で10分間処理した後、スリットヒーターでヒーター温度120℃にて3倍延伸した。延伸した糸は強度10cN/dtex、初期弾性率140cN/dtex、乾熱収縮率2.8%であり、高強度、高弾性率、低収縮率なポリエステル繊維であった。

(比較例1) 実施例1と同様にしてポリマーを得、同様に製糸したのち、スリットヒーターにてヒーター温度120℃にて1.7倍延伸を行った。得られた繊維は強度6.5cN/dtex、初期弾性率140cN/dtex、乾熱収縮率2.8%であり、高弾性率、低収縮であるものの強度に劣る物であった。

【0030】

【発明の効果】従来のポリエステル繊維では両立できなかった高強度化と高弾性率、低収縮化を両立し、強度、弾性率、低収縮すべてに優れたポリエステル繊維を提供可能になった。